

**Bericht Nr. 545**

**A 78**

**Untersuchungen  
über den kritischen Zustand  
eines Vielstoffgemisches**

9507

# Bericht des Technischen Prüfstandes Oppau

Nr. 545

## Untersuchungen über den kritischen Zustand eines Vielstoffgemisches

Übersicht: Ein Gemisch von 66 gew % Acetylen und 34 gew % Benzin ist hinter einem Kontaktofen entnommen worden, in dem ein Butan-Butylen-Flüssiggas polymerisiert wird. Eine kleine Probe dieses Kohlenwasserstoffgemisches befindet sich in einem einseitig zugeschmolzenen Kapillarrohr unter Quecksilberabschluss. Unter den verschiedensten Drücken und Temperaturen werden die zugehörigen Volumina gemessen. Aus dem p-t bzw. p-v-Diagramm können dann die kritische Temperatur und der kritische Druck abgelesen werden. Die Beobachtung des Verdampfungsbeginns zeigt drei verschiedene Formen im Gebiet niedriger Temperaturen bis 180°, im Gebiet höherer Temperaturen über 180° C und im kritischen Gebiet, die eingehend beschrieben werden.

Abgeschlossen am: 1. Juli 1943 Ho.

Bearbeiter: Dr. Gg. Kling

Die vorliegende Ausfertigung enthält

6 Textblätter  
3 Tabelle  
3 Bildblätter

### Verteiler

| Nr. | am | Empfänger                      | Nr. | am     | Empfänger       |
|-----|----|--------------------------------|-----|--------|-----------------|
| 1   |    | Herr Dr. Seiler ✓              | 11  |        | Herr Dr. Eymann |
| 2   |    | Techn. Prüfstand               | 12  |        | Herr Dr. Opp    |
|     |    | Dr. Mittel                     | 13  | 1.8.43 | Ungek.          |
|     |    | Dr. Hegemann                   |     |        |                 |
|     |    | Dr. Schürbe                    |     |        |                 |
|     |    | Dr. M. Müller - Cammer         |     |        |                 |
|     |    | " " Schürbe h. g. v. 1.8.43    |     |        |                 |
|     |    | Abw. Dr. Penschke g. v. 1.8.43 |     |        |                 |
|     |    | " Dr. Ing. Schumann            |     |        |                 |
|     |    | Dr. Kling                      |     |        |                 |

9508

## Untersuchungen über den kritischen Zustand eines Vielstoffgemisches.

### 1. Einleitung:

Im Rahmen der wärmetechnischen Untersuchungen bei der Polymerisation von olefinhaltigen Flüssiggasen war es von Wichtigkeit, den thermischen Zustand des den Kontaktöfen verlassenden Gemisches aus Polymerisat und nicht-umgesetzten Flüssiggas zu kennen. An anderer Stelle (siehe Bericht Dr. Kling, Techn.Prüfget.Nr.531) war bereits eingehend dargelegt worden, dass bei einem solchen Gemische von zahlreichen verschiedenen Kohlenwasserstoffen unter 200 at und Ofenaustrittstemperatur ( $\sim 180$  bis  $220^{\circ}\text{C}$ ) der Aggregatzustand allein durch die Kenntnis der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes der Mischung anzugeben ist. Zweck der vorliegenden Arbeit war es daher, diese kritischen Größen zu bestimmen.

### 2. Versuchsapparat:

Die Apparatur (siehe Blatt 1) ist in Anlehnung an ein von Kay entwickeltes Messverfahren gebaut worden. Das zu untersuchende Kohlenwasserstoffgemisch befindet sich in einer Glaskapillare von 1,7 mm  $\phi$ , deren eines Ende zugeschmolzen ist, während das andere Ende innerhalb eines Druckgefäßes in ein Quecksilberbad taucht. Das Druckgefäß kann an einer Stickstoffflasche angeschlossen werden, so dass das Quecksilber in die Höhe steigt und die Probe komprimiert. Der Druck wird an einem Präzisionsthermometer abgelesen. Die Kapillare ist von einem Glasrohr umgeben, durch das eine Flüssigkeit zum Aufheizen aus einem Höpplerthermostaten fließt. Die Ablesung an einem Normalthermometer ergibt die Temperatur der Probe. Durch die Verwendung von Glas als Werkstoff und von Äthylentriglykol als Thermostatenflüssigkeit ist der Zustand der Probe jederzeit visuell beobachtbar.

Da sich die schweren Bestandteile der Probe unten absetzen und dann kein homogenes Gemisch in der Kapillare ist, wurde noch eine Mischvorrichtung angebracht. Sie besteht aus einem Stahltift (1 mm  $\phi$ , 1,5 mm lang), der mittels eines Elektromagneten auf und ab bewegt werden kann. Die Versuche zeigten, dass nur bei guter Durchmischung einwandfreie Messwerte zu erzielen waren.

-/-

### 1. Einfüllen der Probe:

Das Einfüllen der Probe wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, dass zuerst eine bestimmte Menge Abgas durch Kondensation in Kohlensäureschnee in der Kapillare ausgeschieden wird. Dann wird das Polymerisat nachgefüllt bis zu dem gewünschten Mischungsverhältnis von Abgas zu Polymerisat, wie es nach dem Ofen anfällt. Über die Probe wird Quecksilber als Abschluss gefüllt. Die Kapillare, umgeben mit einem Beutel voll Kohlensäureschnee, kann dann in die Apparatur eingebaut werden.

Die untersuchte Probe entstammt einem Versuch ( vom 18.5.43, 16<sup>00</sup> ), bei dem ein Butan-Butylen Gemisch unter 200 Atm. und etwa 200°C polymerisiert wurde. Das Rohgas hatte 29,5% Olefine, das Abgas 2,7%, der Umsatz betrug demnach 93,4%.

Für die Kapillarenfüllung mit Abgas stand nur der Inhalt einer Gaswurst zur Verfügung, so dass leider keine Analyse des Abgases durchgeführt werden konnte. Aus der Zusammensetzung des Rohgases und aus früheren Abgasanalysen lassen sich aber ziemlich gut folgende Gasanteile schätzen: 1% Äthan, 3% Propan, 8% n-Butan, 10% i-Butan, 1% Pentan, 3% Butylen.

Eine Probe des Polymerisats w. 1. von Dr. Schütze untersucht. Das Ergebnis ist im oberen Bild von Blatt 2 in Form der Siedeanalyse dargestellt. Das Polymerisat war vorher stabilisiert worden, wobei 8,7g Gas entwichen.

Für die Kapillarenfüllung wurde eine Zusammensetzung von 66 gew.% Abgas und 34 gew.% Polymerisat gewählt, wie es auch im Betrieb der Polymerisationsanlage der Fall ist.

### 4. Versuche, Beobachtungen und Ergebnisse:

#### a) Versuchsdurchführung

Die vorliegenden Versuche bauen auf den Erkenntnissen auf, die bereits über Zweistoffgemische vorliegen. Im unteren Bild von Blatt 2 ist z.B. die Dampfdruckkurve eines Gemisches von 70 gew.% n-Butan und 30 gew.% n-Heptan nach Messungen von Kay dargestellt. Hält man bei einer bestimmten Temperatur den Druck hoch genug, so sind sämtliche Anteile des Gemisches verflüssigt. Der flüssige Zustand bleibt bei einer Drucksenkung bis zur oberen Dampfdruckkurve erhalten. Eine geringfügige

weitere Druckverminderung hat das erste Ausscheiden eines Gasbläschens zur Folge. Weitere Druckabnahme erhöht dann den Gasanteil bis zur völligen Vergasung beim Erreichen der unteren Dampfdruckkurve. - Im kritischen Gebiet gehen beide Kurven ineinander über. Das Kurvenmaximum ergibt den kritischen Druck, die höchste Temperatur ergibt die kritische Temperatur (allerdings bei einem kleineren als dem kritischen Druck!).

Die flüssig in die Kapillare eingefüllte Probe aus Abgas und Polymerisat muss stets unter einem Druck oberhalb der oberen Dampfdruckkurve gehalten werden, da sonst bei Verdampfung mit einer bei Raumtemperatur etwa 25fachen Volumenvergrößerung des Gasanteils der Raum in der Kapillare nicht ausreicht und das Quecksilber herausgedrückt würde. Bei konstanter Temperatur der Thermostatenflüssigkeit wird nun der Druck soweit gesenkt, bis sich das erste winsige Gasbläschen bildet. Dieser Verflüssigungsdruck  $p_{f1}$  (at abs techn.) wird abgelesen, dazu die Temperatur  $t$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) und das Volumen der Probe an der Kapillareneinteilung in  $v$  ( $\text{cm}^3$ ). Auf diese Weise können jeweils zusammenhängende Werte von  $p$ ,  $v$  und  $t$  aufgenommen werden. In Tabelle 1 sind diese zusammengestellt. Die Verflüssigungswerte sind mit einem Kreuz versehen. Um ein Bild von der Zusammendrückbarkeit des Gemisches zu erhalten; wurden neben dem Verflüssigungsdruck noch einige weitere Druckwerte und die zugehörigen Volumina aufgenommen, die ebenfalls in Tabelle 1 enthalten sind.

b) Beobachtungen bei beginnender Verdampfung:

Einige interessante Feststellungen ergaben sich bei der Beobachtung des Verdampfungsbeginns. Hier sind drei verschiedene Formen möglich, je nachdem in welchem Temperaturbereich der Vorgang stattfindet. In Blatt 3 sei dies verbildlicht, wobei in drei Gruppen jeweils drei Bilder des Kapillarenendes mit der Probe und dem Quecksilberabschluss schematisch gezeichnet sind. Das mittlere Bild jeder Gruppe zeigt jeweils den Zustand der beginnenden Verflüssigung bei  $p_{f1}$ , das linke Bild zeigt den Zustand der reinen Flüssigkeit bei etwa 10% Überdruck, das rechte Bild den Zustand einer Teilverdampfung bei etwa 10% Unterdruck.

Die linke Gruppe zeigt den Vorgang bei niederen Temperaturen, wobei sich die beginnende Verdampfung durch Bildung einer kleinen Gasblase anzeigt und bei Teilverdampfung ein stark ausgeprägter nach oben gekrümmter Meniskus zu erkennen ist. Mit steigenden Temperaturen wird der Meniskus flacher und undeutlicher.

Bei hohen Temperaturen von etwa  $180^{\circ}\text{C}$  an ist die in der mittleren Gruppe dargestellte Erscheinung zu beobachten. Die Verdampfung beginnt in Form dunkler Wolken und Strähnen, die über den ganzen Raum der Probe verteilt sind. Ohne dass sich erst eine allmählich vergrößernde Blase bildet, wie dies bei niederen Temperaturen der Fall war, findet jetzt spontan die Trennung in Gasraum und Flüssigkeitsraum statt. Der Meniskus ist nur noch schwach zu erkennen. Die Erscheinung ist wohl damit zu erklären, dass sich der Gasanteil der Probe oberhalb seines kritischen Zustandes befindet.

Im kritischen Gebiet selbst sowie bei Temperaturen kurz unterhalb desselben zeigt sich das Bild der rechten Gruppe. Die dunkle Wolkenbildung ist nicht mehr zu beobachten. Bei  $p_{f1}$  bildet sich ein dunkles waagrechtes Band, das sich allmählich in einen kaum erkennbaren geraden Meniskusstreifen verwandelt. Bei der kritischen Temperatur selbst und darüber ist keinerlei Trennung festzustellen. Es findet nicht die geringste Flüssigkeitsabscheidung statt und die Quecksilberkuppe erscheint matt trocken.

#### c) Dampfdruckkurve und kritische Daten:

Im Blatt A sind die Verflüssigungsdrücke  $p_{f1}$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $t$  aufgetragen. Die gewonnene Kurve ist die obere Dampfdruckkurve. Sie ist bis zu  $180^{\circ}\text{C}$  nach oben gekrümmt wie bei der Dampfdruckkurve eines Einfachstoffes. Bei  $180^{\circ}\text{C}$  ist ein Wendepunkt und die Kurve erreicht ein Maximum, um dann wieder stark abzufallen. Der wahrscheinliche weitere Kurvenverlauf ist in unterbrochener Linie angedeutet. Diese untere Dampfdruckkurve konnte aber nicht weiter verfolgt werden, da die Volumenausdehnung zu gross im Verhältnis zur Kapillarenlänge war.

Der höchste Druck der Kurve ist der kritische Druck der Mischung. Er lässt sich aus der Kurve zu  $p_{\text{krit}} = 51,4 \text{ at}$  ablesen. Er ist also wesentlich höher als der kritische Druck jeder Komponente der Mischung allein. Er ist auch um 35% höher als der kritische Druck des reinen Butans ( $p_{\text{krit}} = 38 \text{ at}$ ). Die höchste Temperatur der Kurve ist die kritische Temperatur  $t_{\text{krit.}} = 236,5^{\circ}\text{C}$ . Dieser Wert ist auch durch direkte Beobachtung als die Temperatur ermittelt, bei der sich trotz Entspannung bis auf 43 at kein Verflüssigungsmeniskus mehr feststellen liess.

Die kritischen Werte gelten natürlich nur für die hier untersuchte Mischung Abgas-Polymerisat. Mit grösserem Anteil Abgas werden  $p_{krit.}$  und  $t_{krit.}$  kleiner, mit grösserem Anteil Polymerisat wird  $t_{krit.}$  grösser und auch  $p_{krit.}$  zuerst grösser, bei sehr hohem Polymerisatanteil jedoch wieder kleiner. Der maximale kritische Druck einer Mischung kann ein mehrfaches des höchsten kritischen Druckes der Einzelkomponenten werden.

Im Blatt 4 sind auch die Gebiete völliger Verflüssigung und reinen Gases durch Schraffur gekennzeichnet. Bei der Polymerisation unter 200 Atm. wird also das Ofenabgasprodukt unter  $236,5^{\circ}\text{C}$  flüssig, über  $236,5^{\circ}\text{C}$  gasförmig sein. Der Übergang verläuft allmählich vom einen in den anderen Aggregatzustand. Eine Phasentrennung ist bei 200 Atm. daher nicht möglich.

#### d) Volumenmessungen:

Die Volumenmessungen sind in Blatt 5 als Isothermen in einem  $p-v$  Diagramm dargestellt. Das Bild ähnelt demjenigen eines einfachen Stoffes. Es ergeben sich ebenfalls zwei Grenzkurven, eine obere der völligen Verflüssigung und eine untere der völligen Verdampfung, die im Punkte der kritischen Temperatur ineinandergehen. In diesem Punkt berührt auch die kritische Isotherme die Grenzkurven. Der kritische Druck liegt links davon auf dem Maximum der Flüssigkeitsgrenzkurve.

Im Nassdampfgebiet zwischen beiden Grenzkurven findet neben der Phasentrennung noch eine Stofftrennung statt. Dieses ist das wesentlichste Unterscheidungsmerkmal der Nassdampfgebiete des einfachen Stoff- oder Vielstoffgemisches. Zur Orientierung wären hier beim Vielstoffgemisch Linien gleicher Konzentration - wie beim Einstoffgemisch Linien gleichen Flüssigkeitsgehaltes - erforderlich, deren Bestimmung mit den vorliegenden Messverfahren jedoch nicht möglich ist.

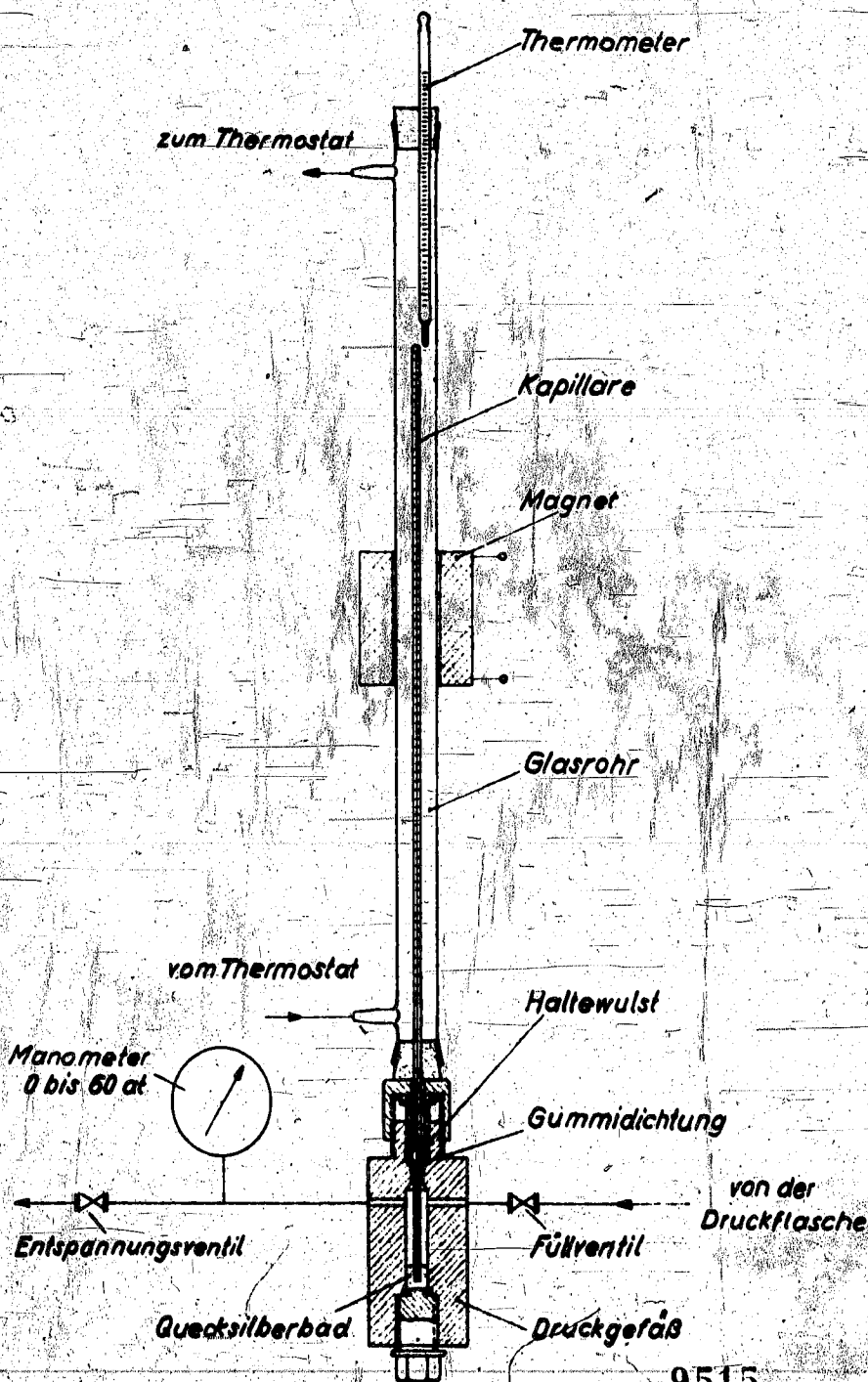
Die Isothermen im flüssigen Gebiet verhalten sich genau so wie die eines einfachen Stoffes, da ja alle Anteile des Vielstoffgemisches völlig ineinander gelöst sind und sich wie ein homogener Stoff verhalten. Bei Raumtemperatur verläuft die Isotherme senkrecht, d.h. die Polymerisat - Abgas - Mischung hat die Eigenschaften einer inkompressiblen Flüssigkeit. Mit steigenden Temperaturen nimmt die Neigung zur Zusammendrückbarkeit zu, um dann allmählich über der kritischen Isotherme in die Hyperbelform des Gaszustandes überzuleiten.

**Tabelle 11** Versuchswerte eines Polymerisat-Abgas-Gemisches aus der Polymerisation eines Butan-Butylen-Flüssiggases.

| Zeit             | t                | p                             | v                  | Zeit             | t                  | p                              | v                               |
|------------------|------------------|-------------------------------|--------------------|------------------|--------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Dim:             | °C               | atabs                         | oem                | Dim:             | °C                 | atabs                          | oem                             |
| 13 <sup>40</sup> | 21 <sup>+</sup>  | 4,1 <sup>+</sup>              | 0,179 <sup>+</sup> | 8 <sup>30</sup>  | 127,5 <sup>+</sup> | 23,8 <sup>+</sup>              | 0,233 <sub>5</sub> <sup>+</sup> |
|                  | 21               | 10,0                          | 0,179              | 8 <sup>40</sup>  | 136,5 <sup>+</sup> | 27,7 <sub>5</sub> <sup>+</sup> | 0,237 <sup>+</sup>              |
|                  | 21               | 20,0                          | 0,179              | 9 <sup>05</sup>  | 151 <sup>+</sup>   | 32,1 <sup>+</sup>              | 0,246 <sup>+</sup>              |
|                  | 21               | 35,0                          | 0,179              | 9 <sup>30</sup>  | 167,5 <sup>+</sup> | 38,9 <sup>+</sup>              | 0,265 <sup>+</sup>              |
|                  | 21               | 50,0                          | 0,179              | 9 <sup>50</sup>  | 182 <sup>+</sup>   | 45,5 <sup>+</sup>              | 0,293 <sub>5</sub> <sup>+</sup> |
| 14 <sup>45</sup> | 30 <sup>+</sup>  | 4,3 <sup>+</sup>              | 0,184 <sup>+</sup> |                  | 182                | 50,0                           | 0,285                           |
|                  | 30               | 10,0                          | 0,184              |                  | 182                | 55,0                           | 0,276                           |
|                  | 30               | 20,0                          | 0,182              | 10 <sup>08</sup> | 190 <sup>+</sup>   | 47,85 <sup>+</sup>             | 0,321 <sup>+</sup>              |
|                  | 30               | 40,0                          | 0,181              |                  | 190                | 50,0                           | 0,308 <sub>5</sub>              |
|                  | 30               | 50,0                          | 0,181              |                  | 190                | 55,0                           | 0,296                           |
| 14 <sup>50</sup> | 40 <sup>+</sup>  | 5,3 <sup>+</sup>              | 0,190 <sup>+</sup> | 10 <sup>28</sup> | 197,5 <sup>+</sup> | 50,0 <sup>+</sup>              | 0,361 <sub>5</sub> <sup>+</sup> |
|                  | 40               | 10,0                          | 0,190              |                  | 205,2 <sup>+</sup> | 50,4 <sup>+</sup>              | 0,430 <sup>+</sup>              |
|                  | 40               | 20,0                          | 0,190              |                  | 205,2              | 55,0                           | 0,378                           |
|                  | 40               | 40,0                          | 0,189              |                  | 208 <sup>+</sup>   | 50,65 <sup>+</sup>             | 0,460 <sup>+</sup>              |
|                  | 40               | 50,0                          | 0,188              |                  | 208                | 55,0                           | 0,393                           |
| 14 <sup>45</sup> | 48 <sup>+</sup>  | 6,0 <sup>+</sup>              | 0,193 <sup>+</sup> |                  | 215,5 <sup>+</sup> | 51,2 <sup>+</sup>              | 0,530 <sup>+</sup>              |
| 15 <sup>15</sup> | 60 <sup>+</sup>  | 8,1 <sub>5</sub> <sup>+</sup> | 0,195              |                  | 215,5              | 55,0                           | 0,467                           |
| 15 <sup>35</sup> | 71 <sup>+</sup>  | 9,7 <sup>+</sup>              | 0,201 <sup>+</sup> |                  | 225 <sup>+</sup>   | 52,0 <sup>+</sup>              | 0,605 <sup>+</sup>              |
| 16 <sup>00</sup> | 80 <sup>+</sup>  | 11,2 <sup>+</sup>             | 0,206 <sup>+</sup> |                  | 225                | 55,0                           | 0,545                           |
| 17 <sup>10</sup> | 97 <sup>+</sup>  | 15,1 <sup>+</sup>             | 0,213 <sup>+</sup> |                  | 234 <sup>+</sup>   | 49,0 <sup>+</sup>              | 0,778 <sup>+</sup>              |
| 8 <sup>12</sup>  | 111 <sup>+</sup> | 18,6 <sup>+</sup>             | 0,218 <sup>+</sup> |                  | 234                | 55,0                           | 0,630                           |
|                  | 111              | 30,0                          | 0,217              |                  | 228,5 <sup>+</sup> | 50,9 <sup>+</sup>              | 0,680 <sup>+</sup>              |
|                  | 111              | 40,0                          | 0,216              |                  | 228,5              | 55,0                           | 0,583                           |
|                  | 111              | 50,0                          | 0,215              | 12 <sup>35</sup> | 235,5 <sup>+</sup> | 47,7 <sup>+</sup>              | 0,830 <sup>+</sup>              |
|                  |                  |                               |                    | 12 <sup>44</sup> | 236,5              | 43,15                          | 1,050                           |
|                  |                  |                               |                    |                  | 236,5              | 50,0                           | 0,780                           |
|                  |                  |                               |                    |                  | 236,5              | 55,0                           | 0,655                           |
|                  |                  |                               |                    | 12 <sup>47</sup> | 236,5              | 45,3                           | 0,925                           |

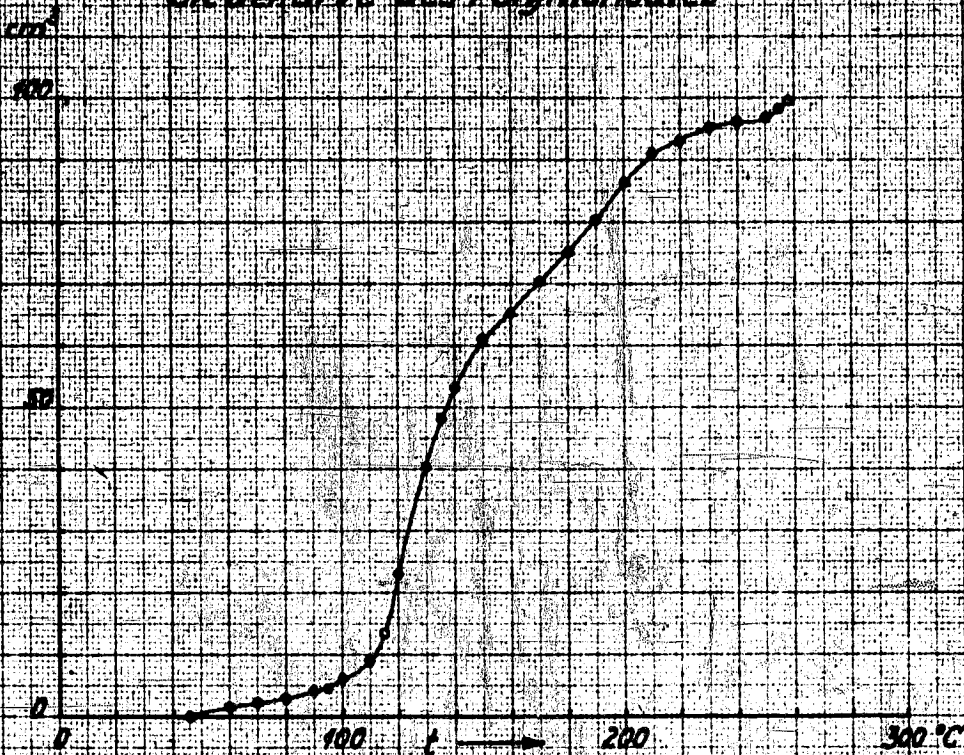


# Schema der Apparatur



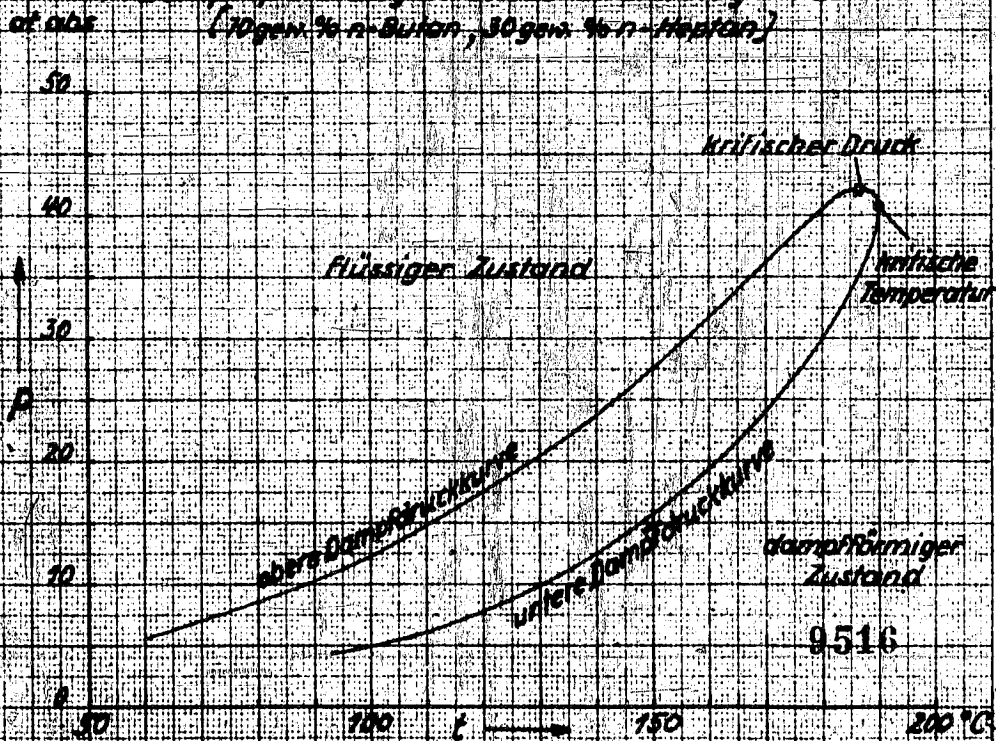
9515

# Siedekurve des Polymerisates



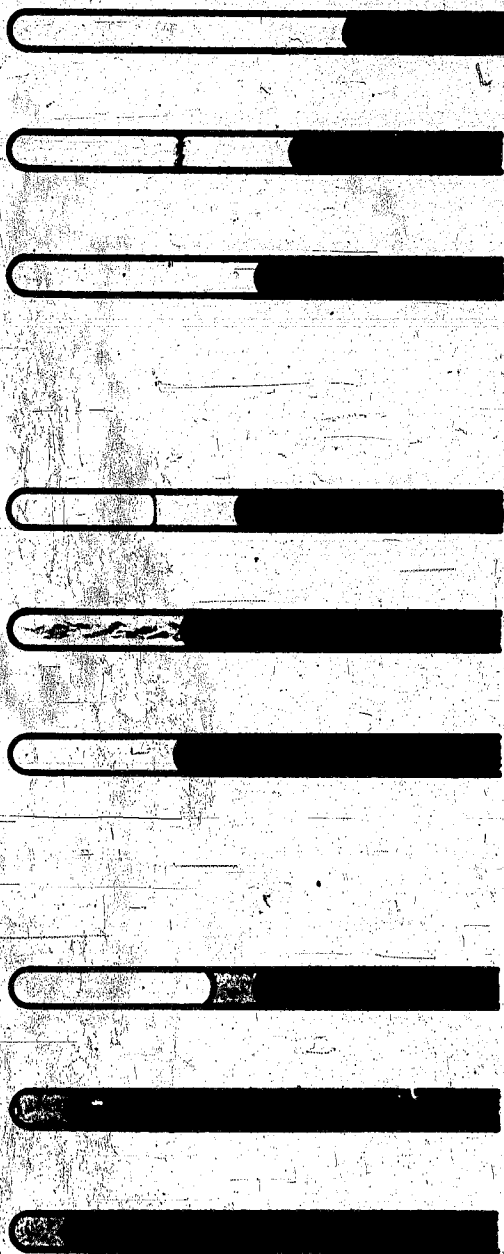
## Dampfspannungen eines Zweistoffgemisches

(10 gem. % n-Butan, 90 gem. % n-Hexan)



Darstellung des Verdampfungsvorganges

$P = 11 \cdot PR$   $PR$   $0,9 \cdot PR$   $11 \cdot PR$   $PR$   $0,9 \cdot PR$   $11 \cdot PR$   $PR$   $0,9 \cdot PR$



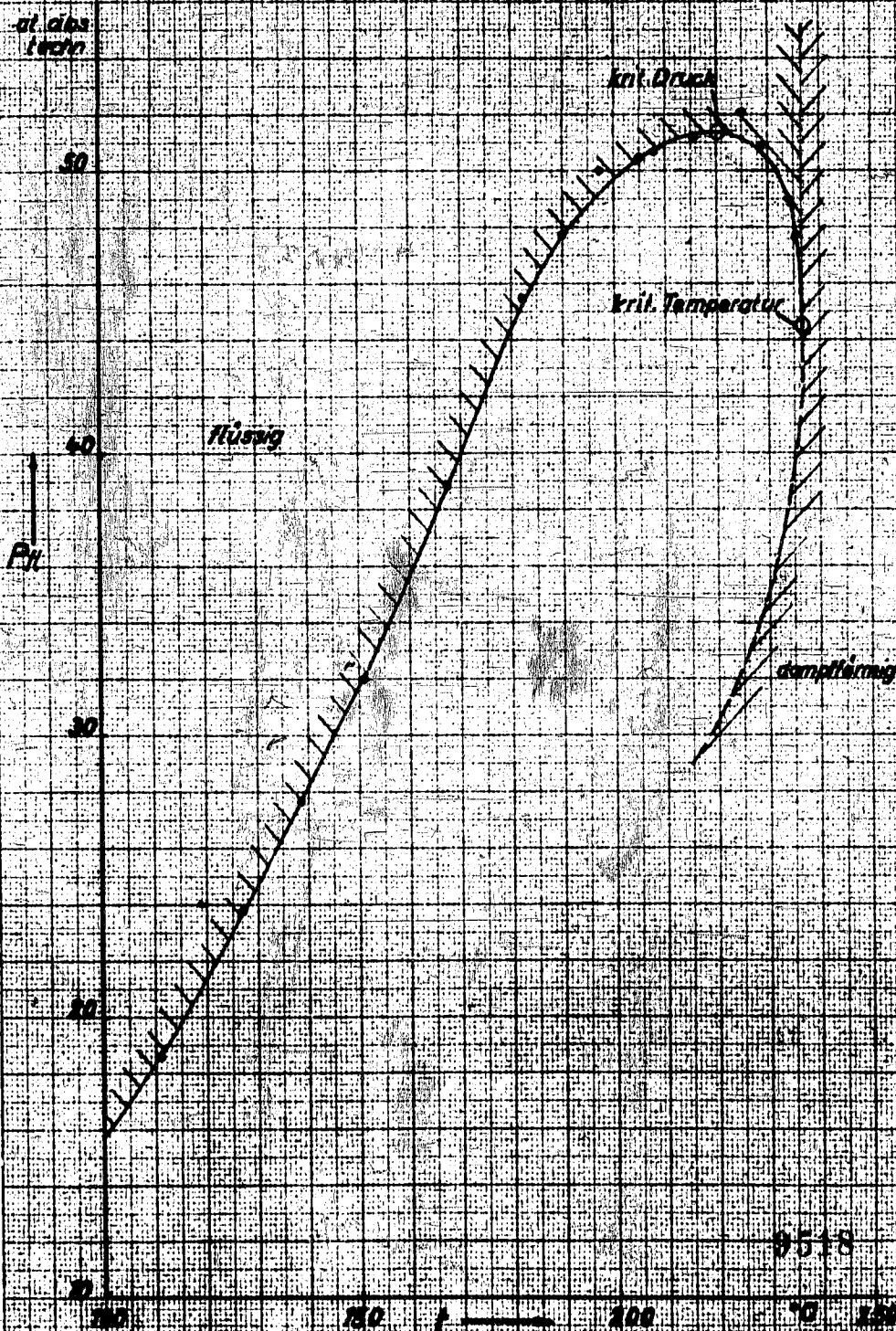
Verdampfung bei  
niederen Temperaturen  
[unter  $\sim 180^\circ C$ ]

Verdampfung bei  
hohen Temperaturen  
[über  $\sim 180^\circ C$ ]

Verdampfung in Nähe  
des kritischen Gebietes

9517

# Oberer Dampfdruckkurve des Abgas-Polymerisat- Gemisches



Isobaren im P-V Diagramm des Abgas-Polymerisat-Gemischtes

